



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C01B 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/43613</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00982</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月1日(01.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/46757 1998年2月27日(27.02.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松井久次(MATSUI, Hisaji)[JP/JP] 山口千春(YAMAGUCHI, Chiharu)[JP/JP] 西野 仁(NISHINO, Hitoshi)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP) 安田 歩(YASUDA, Ayumu)[JP/JP] 川瀬 昇(KAWASE, Noboru)[JP/JP] 〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社 関西新技術研究所内 Kyoto, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE</p> <p>(54)発明の名称 カーボンナノチューブの製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing a carbon nanotube, characterized by subjecting a carbonaceous material containing reactive -C=C- and/or =C= to heating and/or irradiation with light, etc.</p>		

(57)要約

反応性の $-C\equiv C-$ および／または $=C=$ を含む炭素材料  
を加熱および／または光などによる照射処理に供するこ  
とを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## カーボンナノチューブの製造方法

## 技 術 分 野

本発明は、カーボンナノチューブあるいはこれらを含む炭素材料の製造方法に関する。

## 従来 of 技術

従来、カーボンナノチューブ（以下単に「ナノチューブ」ということがある）は、グラファイトなどの炭素材料を原料として用い、触媒金属の存在下にカーボンアーク法、スパッタ法、レーザー光照射法などの気相法により合成されている。

しかしながら、これらの方法では、生成物中にナノチューブ以外に、黒鉛、アモルファスカーボンなどが混在して収率が低いのみならず、一般にナノチューブの径、長さなどの構造を十分に制御することができず、所望の構造を有するナノチューブを得ることができない。

さらに、ナノチューブが直線状の形態を有していれば、材料の高密度化、材料内のガス拡散などに有利であるが、その様なナノチューブを収率良く製造する方法は、知られていない。

## 発 明 の 開 示

従って、本発明は、構造が制御されたカーボンナノチ

ューブを収率良く製造することができる技術を提供することを主な目的とする。

本発明者は、研究を進めた結果、反応性の $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料を原料として、カーボンナノチューブを合成する新たな技術を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、下記のカーボンナノチューブを提供するものである。

1. 反応性の $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料を光、電子線、およびイオンビームの少なくとも1種による照射処理に供することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

2. 反応性の $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料を加熱処理と、光、電子線およびイオンビームの少なくとも1種による照射処理とに供することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

3. カーボンナノチューブを基板、粒子あるいは多孔質体上に形成させる上記項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

本発明においては、 $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料に光、電子線およびイオンビームの少なくとも1種を照射することにより、あるいはこれら照射処理に際して加熱処理を併用することにより、カーボンナノ

チューブあるいはナノチューブの薄膜を形成させる。この様なカーボンナノチューブは、基板、粒子および多孔質体上に形成させることもできる。

本発明においては、「 $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料」とは、ポリインおよびキュムレンの一方からなる材料、 $-C\equiv C-$ および $=C=$ の一方からなる材料、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方を一部に含有する材料、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 結合の少なくとも一方を一部に含む材料などを包含する。

10 本発明で使用する原料である「 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料」とその合成方法は、いずれも公知である。例えば、反応性の三重結合を持つポリインについては、特開平3-44582号公報、特開平63-199726号公報、M. Kijima et al, Synthetic Metals, 86(1997), 2279など  
15 に開示されている。

また、ポリインを含有する炭素材料については、J. Kansther et al, Macromolecules, 28(1995); L. Kavan et al, "Carbon", 32(1994), 1533; 特開平9-249404号公報、特開平9-249405号公報、特開平10-167714号公報などに開  
20 示されている。

さらに、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料についても、同様に上記の文献類に記載されている。しかしな

がら、ポリインなどの $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料を原料としてカーボンナノチューブを合成する試みは、従来なされていない。

カーボンナノチューブの合成に際しては、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料(以下これらの材料を「原材料」と総称することがある)を光、電子線およびイオンビームの少なくとも1種による照射処理に供することにより、あるいは照射処理に際して加熱処理を併用することにより、ナノチューブあるいはこれらの薄膜を得ることができる。加熱処理と照射処理とを併用する場合には、照射と同時にあるいは照射の前後に加熱を行っても良い。

原材料の照射処理に際し、加熱処理を併用する場合には、 $760\sim 10^{-7}$  torr程度の大気圧乃至減圧下(より好ましくは $10^{-1}\sim 10^{-7}$  torr程度の減圧下)に $100\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 程度(より好ましくは $200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 程度)で行うことができる。あるいは、原材料の加熱は、 $760\sim 10^{-7}$  torr程度のHe、Arあるいは $N_2$ またはこれらの混合物からなる雰囲気中で $100\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 程度(より好ましくは $200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 程度)で行うことも、できる。あるいは、原材料の加熱は、還元性雰囲気中で行うことも可能である。この場合には、上記の温度、圧力および雰囲気条件下に $H_2$ を1~50%程度加えることにより、行うことができる。

原材料に対して光照射を行う場合には、通常 $10^0 \sim 10^{-7}$  torr程度の減圧下に、通常波長1200nm以下程度、より好ましくは150～1200nm程度のレーザー光を使用する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、  
5 特に制限されるものではないが、例えば、Nd:YAGレーザー、Ti:Saレーザー、Dyeレーザー、Dye+SHGレーザー、Ar<sup>+</sup>レーザー、Kr<sup>+</sup>レーザーなどが挙げられる。

原材料に対して電子線照射を行なう場合には、通常 $10^0 \sim 10^{-7}$  torr程度の減圧下に、加速電圧1～2000kV程度、  
10 より好ましくは50～1000kV程度で照射を行う。

原材料に対してイオンビーム照射を行う場合には、原材料を減圧チェンバー(通常 $10^0 \sim 10^{-4}$  torr程度)内に配置し、電離させたHeイオンあるいはArイオンを用いて、加速電圧100V～10kV程度(より好ましくは200V～1kV程度)およびイオン電流0.01～100mA/cm<sup>2</sup>程度(より好ましくは0.1～10mA/cm<sup>2</sup>程度)の条件下に照射を行う。  
15

原材料に反応エネルギーを付与するための照射操作としては、照射源として、レーザー光を使用することがより好ましい。

20 本発明によるナノチューブは、直径が通常100nm以下であり、製造条件を選択することにより、制御できる。

また、本発明によるナノチューブは、直線状であって、

チューブ相互の絡まりがないという特異な形状を有している。この様な形状は、公知のカーボンナノチューブの製造方法では、高収率では得られていない。

### 発 明 の 効 果

5      本発明によれば、以下のような顕著な効果が達成できる。

(1)  $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料を原料として用いることにより、従来技術とは異なる機構でカーボンナノチューブが合成されるので、構造(径、長さなど)を  
10    制御可能なカーボンナノチューブが高収率で得られる。

(2) この様なカーボンナノチューブは、理論的に予測される電子的物性および化学的特性を発揮する。

(3) 得られたカーボンナノチューブは、直線状のものが得られるとともに、プリカーサーの表面に形成させること  
15    ができるので、基板上に薄膜状態で形成することができる。

### 好ましい実施の態様

以下に参考例および実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。本発明がこれらの実施  
20    例により限定されないことは、言うまでもない。

#### 参考例 1

PTFEフィルム(10mmx10mmx0.03mm)を電解還元および化



学還元することにより、その表面層に $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料を形成させた。

- (1)電解還元は、2電極法（陽極：マグネシウム、陰極：ステンレス鋼）により、溶媒として指示塩を溶解したテ  
5 トラヒドロフラン溶液（ $LiCl$ : 0.8g、 $FeCl_2$ : 0.48g、THF: 30ml）を用いた。陽極および陰極を設置したフラスコ内に PTFEフィルム10枚を溶媒とともに仕込み、攪拌しながら、アルゴン雰囲気下、 $0^{\circ}C$ で15時間電解還元した。反応中陽極－陰極間に25Vの電位を印加した。反応終了後、PTFEフ  
10 イルムをTHFを用いて洗浄し、次いで真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下で保存した。

- フィルム横断面をTEMにより観察した結果、フィルム表面から $10\mu m$ までの層が還元されて炭素材料化されており、ラマンスペクトルには、 $C\equiv C$ に帰属される $2100cm^{-1}$ ならび  
15 に $C=C$ に帰属される $1500cm^{-1}$ のバンドが観測された。

この観測結果から、得られた材料は、PTFE表面が炭素材料化され、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む材料となっていることが明らかである。

- (2)化学還元は、三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ（以下反応器という）に粒状の $Mg$ 10.0g、無水塩化リチウム（ $LiCl$ ）2.66g、無水塩化第一鉄（ $FeCl_2$ ）1.60  
20 gおよびPTFEフィルム（ $8mm\times 8mm\times 50\mu m$ ）20枚（合計重量

約0.2g)ならびにスターラーチップを収容し、50℃で1mm Hgに加熱減圧して、原料を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチンで乾燥したTHF44mlを加え、室温でマグネチックスターラーにより約3時間攪拌した。

攪拌終了後、反応物中から黒色に変色し、カーボン状となったPTFEフィルムを回収し、乾燥THF20mlで2回洗浄し、真空乾燥した。横断面のTEM観察の結果、フィルム表面から10 $\mu$ mまでの層が還元されて炭素材料化されており、

10 ラマン分光測定装置を用いて分析すると、PTFEフィルムには見られなかったC=C由来のピーク(1500cm<sup>-1</sup>)とC $\equiv$ C由来のピーク(2100cm<sup>-1</sup>)が、明瞭に観測された。

以下の実施例は、特に明記しない限り、両方のサンプルについて実施した。

#### 15 実施例 1

参考例1で得られた炭素化材料を減圧下(10<sup>-3</sup>torr)に800℃に加熱しつつ、加速電圧100KV(1000C/cm<sup>2</sup>)で試料に対し10分間電子線を照射して、TEMにより観察したところ、炭素化された層の表面から、直線状のカーボンナノチューブが多量に形成されていることが確認された。その径は、約10nmであった。

20

この結果から、-C $\equiv$ C-あるいは=C=を含む炭素材料

に電子線を照射することにより、原料表面に直線状のナノチューブが高収率で形成されることが確認できた。

#### 比較例 1

- 5 電解還元あるいは化学還元しないPTFEフィルムを用いて、実施例1と同様にして、電子線照射し、TEMにより観察したところ、PTFEは、分解/揮発して、何も残らなかった。このことから、PTFEに対して直接電子線を照射しても、カーボンナノチューブが形成されないことが明らかである。

#### 10 比較例 2

マダガスカル産天然グラファイトをプレス成型し、実施例1と同様にして電子線照射し、観察したところ、なんら変化はなく、ナノチューブの形成は認められなかった。

#### 比較例 3

- 15 気相で合成した炭素クラスタをプレス成型した。この炭素クラスタは、グラファイト電極を用いるカーボンアークにより作製したものであり、直径10nm以下で、内部にグラファイトのラメラ状の構造を残しており、構造的にはオニオンライクカーボンと呼ばれているものに近く、
- 20 フラレンの構造は有していなかった。

この試料に対し、実施例1と同様にして電子線照射し、観察したところ、なんら変化はなく、ナノチューブの形

成は認められなかった。

実施例 1 に示す結果と比較例 1、2 および 3 に示す結果との対比から明らかな様に、電子線照射により炭素材料表面にナノチューブが形成される現象は、 $-C\equiv C-$  あるいは  $=C=$  構造を有する材料において特異的に認められるものである。

#### 実施例 2 ～ 3

参考例 1 と同様にして調製した PTFE フィルム上に厚さ  $10\mu m$  のポリイン層を含む炭素材料試料に対し、減圧下 ( $10^{-5}$  torr) に、 $800^{\circ}C$  でレーザー光 (実施例 2 = ArF エキシマレーザー:  $193nm$ 、 $10mj/pulse \cdot cm^2$ 、 $1MHz$  あるいは実施例 3 = Nd:YAG レーザー:  $632nm$ 、 $2mj/pulse \cdot cm^2$ 、 $10Hz$ ) を照射した。TEM 観察の結果、いずれのレーザー光を照射する場合にも、電子線を照射する場合と同様に、直線状のカーボンナノチューブが炭素材料試料表面から多量に成長していることが確認された。その径は、各々約  $20$  および  $55\mu m$  であった。

この結果から、 $-C\equiv C-$  あるいは  $=C=$  構造を有する材料にレーザー光を照射することにより、ナノチューブが形成されることが確認できた。

#### 比較例 4

還元しない PTFE フィルムを用いて、実施例 2 あるいは

3と同様にして、減圧加熱下にそれぞれレーザー光を照射した。TEM観察の結果、いずれの場合にも、何らの変化もなく、カーボンナノチューブの形成は認められなかった。

#### 5 比較例 5

マダガスカル産天然グラファイトをプレス成形し、実施例 2 あるいは 3 と同様にして、減圧加熱下にそれぞれレーザー光を照射した。TEM観察の結果、いずれの場合にも、何らの変化もなく、カーボンナノチューブの形成は

10 認められなかった。

#### 比較例 6

炭素クラスタを使用して比較例 3 と同様にして作製した試料に対し、実施例 2 あるいは 3 と同様にして、減圧下にそれぞれのレーザーを照射した。TEM観察の結果、い  
15 ずれのレーザーを照射しても、何らの変化はなく、カーボンナノチューブの形成は認められなかった。

#### 実施例 4

参考例 1 と同様にして調製したPTFEフィルム上に厚さ  
10  $\mu\text{m}$  のポリイン層を含む炭素材料試料に対し、減圧下  
20 ( $10^{-5}\text{ torr}$ ) に、800℃でイオンビーム(カウフマン型イオンソース: Arイオンビーム、加速電圧=500V、イオン電流密度=1mA/cm<sup>2</sup>)を10分間照射した。TEM観察の結果、電子

線照射の場合と同様にカーボンナノチューブが炭素材料  
試料表面から成長していることが確認された。

#### 比較例 7

還元しないPTFEフィルムを用いて、実施例 4 と同様に  
5 して、減圧加熱下にイオンビームを照射した。TEM観察の  
結果、照射によって、何らの変化もなく、カーボンナノ  
チューブの形成は認められなかった。

#### 比較例 8

マダガスカル産天然グラファイトをプレス成型し、実  
10 施例 4 と同様にして、減圧加熱下にイオンビームを照射  
した。TEM観察の結果、照射によって、何らの変化もなく、  
カーボンナノチューブの形成は認められなかった。

#### 比較例 9

炭素クラスタを使用して比較例 3 と同様にして作製し  
15 た試料に対し、実施例 4 と同様にして、減圧加熱下にイ  
オンビームを照射した。TEM観察の結果、照射によって、  
何らの変化もなく、カーボンナノチューブの形成は認め  
られなかった。

## 請求の範囲

1. 反応性の  $-C\equiv C-$  および  $/$  または  $=C=$  を含む炭素材料を光、電子線、およびイオンビームの少なくとも1種による照射処理に供することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
2. 反応性の  $-C\equiv C-$  および  $/$  または  $=C=$  を含む炭素材料を加熱処理と、光、電子線およびイオンビームの少なくとも1種による照射処理とに供することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
3. カーボンナノチューブを基板、粒子あるいは多孔質体上に形成させる請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, NANOTUBE, BUCKYTUBE, POLYNE, POLYACETYL, CARBYN

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 10-167714, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23. 06. 98), Claims ; Par. Nos. [0001], [0052] (Family: none)	1-3
A	JP, 09-221309, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 26 August, 1997 (26. 08. 97), Claims & US, 5773834, A	1-3
A	JP, 09-249405, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 22 September, 1997 (22. 09. 97), Claims (Family: none)	1-3
PX	CARBON, Vol. 36 No. 12 (1998) Noboru Kawase, et al., "In-situ observation of formation of nanoscale carbon tubules" p. 1864-1865	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than  
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority  
date and not in conflict with the application but cited to understand  
the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  
when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such combination  
being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
4 June, 1999 (04. 06. 99)Date of mailing of the international search report  
15 June, 1999 (15. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C 01 B 31 / 02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C 01 B 31 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1928-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE NANOTUBE, BUCKYTUBE, POLYNE, POLYACETYL, CARBYN

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 10-167714, A, (大阪瓦斯株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98), 特許請求の範囲, 【0001】段落、【0052】段落 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 09-221309, A, (工業技術院長) 26. 8月. 1997 (26. 08. 97), 特許請求の範囲 & US, 5773834, A	1-3
A	JP, 09-249405, A, (大阪瓦斯株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
PX	CARBON, 第36巻, 第12号(1998) Noboru Kawase, et al「In-situ observation of formation of nanoscale carbon tubules」p. 1864-1865	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 99

国際調査報告の発送日

15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)